

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-180643
(P2000-180643A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード ⁸ (参考)
G 0 2 B 6/12		G 0 2 B 6/12	N
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
G 0 2 B 6/13		G 0 3 F 7/075	5 1 1
// G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 2 B 6/12	M

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平11-284886

(22) 出願日 平成11年10月5日 (1999.10.5)

(31) 優先権主張番号 特願平10-283142

(32) 優先日 平成10年10月5日 (1998.10.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 豊田 誠治

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 今村 三郎

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外1名)

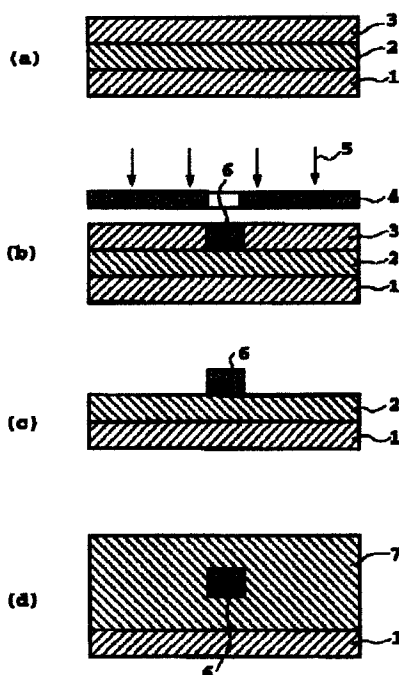
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光導波路用感光性組成物およびその製造方法および高分子光導波路パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性、耐熱性及び耐湿性、光学等方性、簡易なパターン形成能、加工性を有し、複屈折が小さい有機オリゴマーを含む組成物、その製造方法、およびそれを用いる簡易で量産性に優れ、かつ光部品との接続が容易に行うことが可能な高分子光導波路パターンの形成方法の提供。

【解決手段】 光重合性有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤とを含む光導波路用感光性組成物を用いて、前記光導波路用感光性組成物を塗布・乾燥する工程と、得られた光導波路用感光性組成物薄膜をマスク越しに光照射する工程と、該感光性組成物薄膜をウェットエッチングすることにより直接コアリッジパターンを形成して高分子光導波路パターンを形成する。

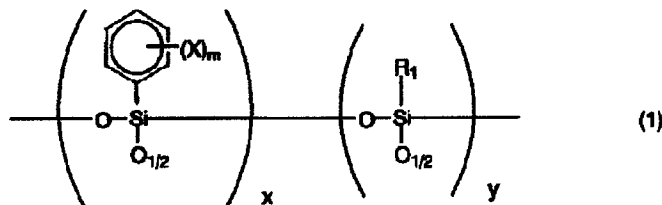


【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般

式(1)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

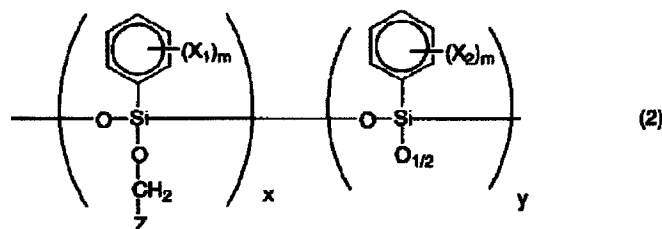
【化1】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項2】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(2)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

【化2】

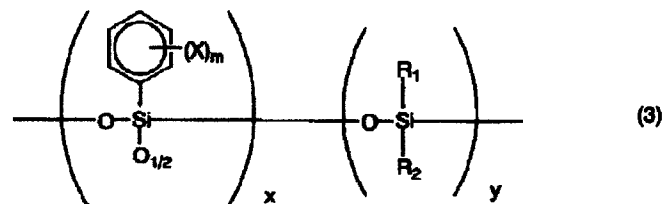
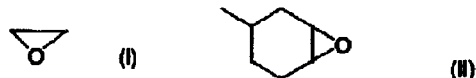


(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

【請求項3】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(3)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

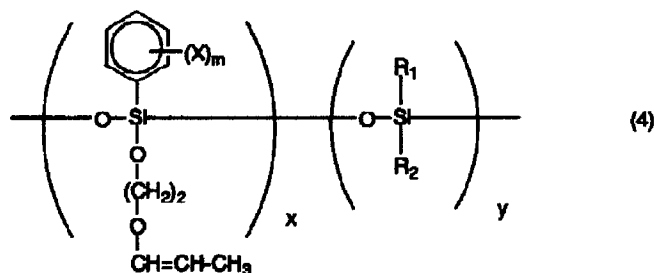
【化4】



(式中、X₁は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項4】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(4)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

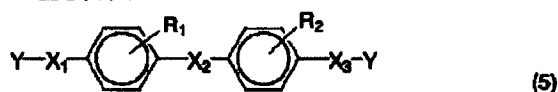
【化5】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項5】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(5)で表わされるオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

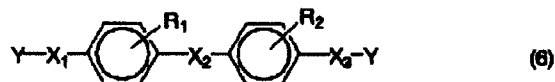
【化6】



(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表し、Yは重合活性基を表す)

【請求項6】 有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(6)で表わされるオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

【化7】



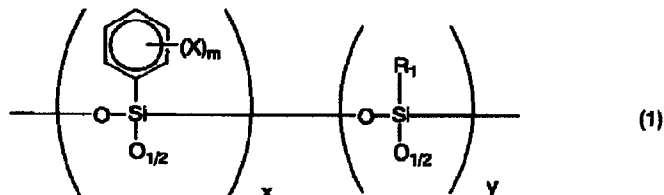
(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表し、Yは重合活性基を表す)

【請求項7】 前記光導波路用感光性組成物が光カチオン重合性であって、前記架橋剤がその分子中に少なくとも、エポキシ構造およびあるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1

項に記載の光導波路用感光性組成物。

【請求項8】 基板上に有機オリゴマーおよび光重合開始剤を含む感光性物質を層状に形成し、該層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはパターン形状部分にのみ直接UV光を照射してパターン形状の潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分のリッジパターンを形成する高分子光導波路パターン形成方法であって、前記有機オリゴマーが、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

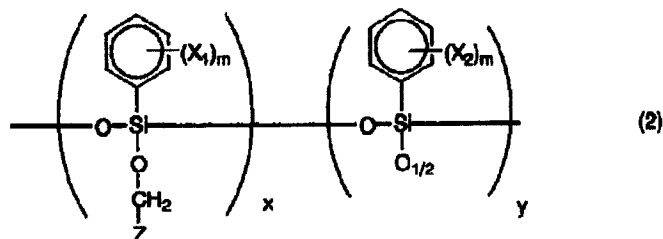
【化8】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R

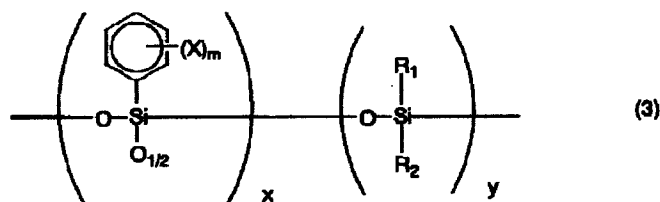
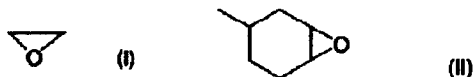
₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化9】



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は1~5の整数を表し、 Z は下記式(I)または(II)

【化10】



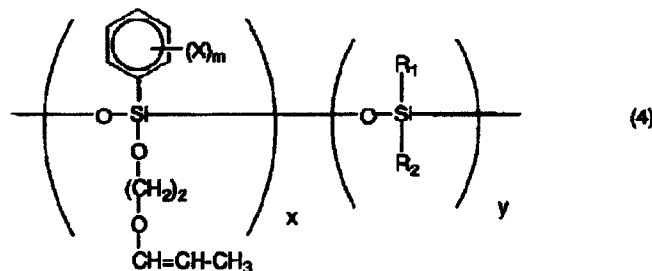
(式中、 X は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は1~5の整数を表し、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 x および y はともに0であることはなく、 R_1 および R_2

で示されるエポキシ基であり、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 y は x よりも小さく0であってもよい)

【化11】

R_1 は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

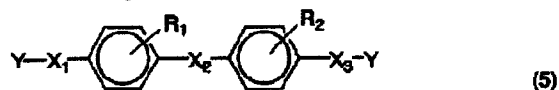
【化12】



(式中、 X は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は1~5の整数を表し、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 x および y はともに0であることはなく、 R_1 および R_2

R_2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

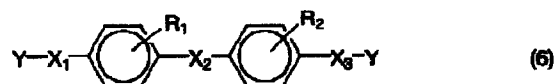
【化13】



(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、アル

キレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む連結基を表し、 Y は重合活性基を表す)

【化14】



(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

もよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

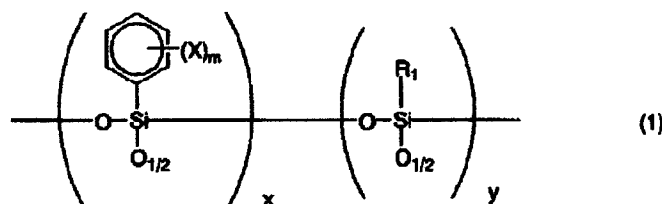
キシ基またはトリフルオロメチル基を表し、 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含み、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【請求項9】 前記感光性物質が、さらに架橋剤を含むことを特徴とする請求項8に記載の高分子光導波路パターン形成方法。

【請求項10】 基板上にクラッド部分形成用樹脂層およびコア部分形成用の感光性物質の層をこの順に形成し、該コア部分形成用の感光性物質の層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはコア部分となるべきパ

ターン部分にのみ直接UV光を照射してコア部分パターンの潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分を形成し、次いで該コア部分を埋め込むように前記クラッド部分形成用樹脂層と同一の樹脂からなる層を形成する、高分子光導波路パターン形成方法であって、前記感光性物質が、それぞれ有機オリゴマーおよび光重合開始剤を含み、かつ、前記有機オリゴマーが、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

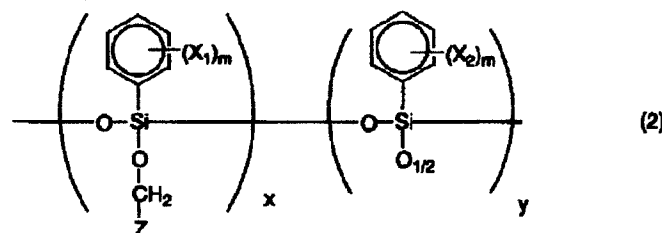
【化15】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R

₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化16】



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

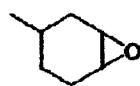
で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

【化18】

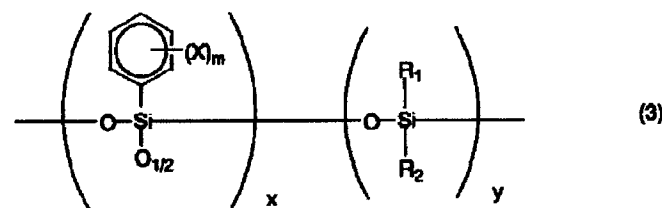
【化17】



(I)



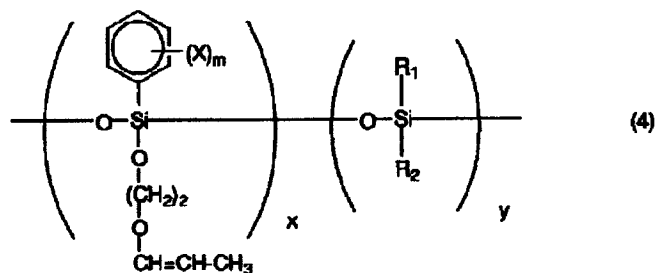
(II)



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、 R_1 および R_2

₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

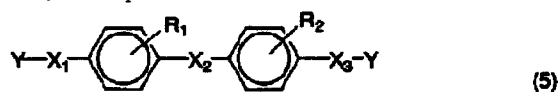
【化19】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR

₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

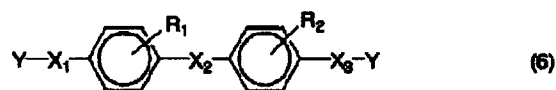
【化20】



(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アル

キレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【化21】



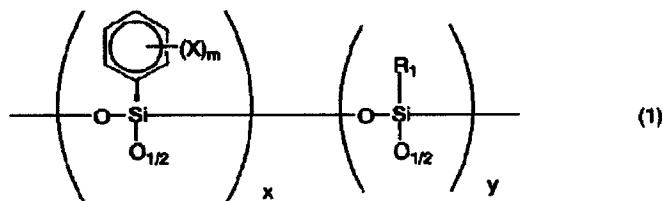
(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含み、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【請求項11】 前記コア部分形成用の感光性物質が、さらに架橋剤を含むことを特徴とする請求項10に記載

の高分子光導波路パターン形成方法。

【請求項12】 一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤を含む高分子光導波路用感光性組成物の製造方法であって、有機オリゴマーと架橋剤とを固体触媒の存在下に加熱する工程、固体触媒を溶別し溶液を濃縮しさらに重合開始剤を加える工程を含むことを特徴とする高分子光導波路用感光性組成物の製造方法。

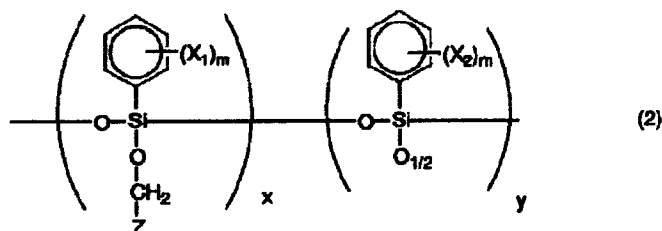
【化22】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R

₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化23】

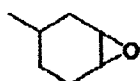


(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は 1~5 の整数を表し、 Z は下記式 (I) または (II)

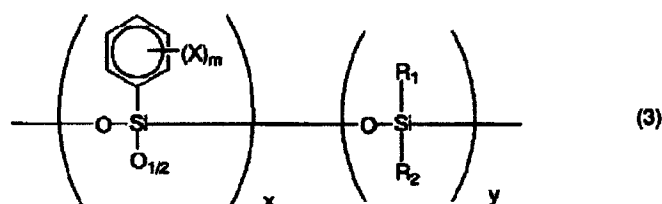
【化24】



(I)



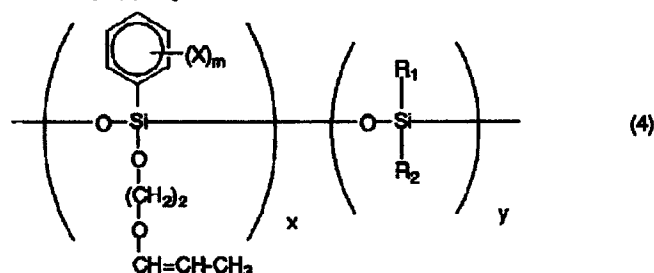
(II)



(式中、 X は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は 1~5 の整数を表し、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 x および y はともに 0 であることはなく、 R_1 および R_2

は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

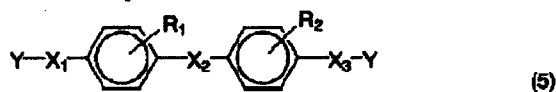
【化26】



(式中、 X は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は 1~5 の整数を表し、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 x および y はともに 0 であることはなく、 R_1 および R_2

は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化27】

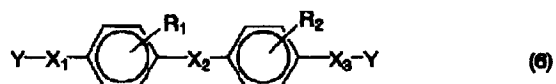


(5)

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、アル

キレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む連結基を表わし、 Y は重合活性基を表す)

【化28】



(6)

(式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

キシ基またはトリフルオロメチル基を表し、 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、アル

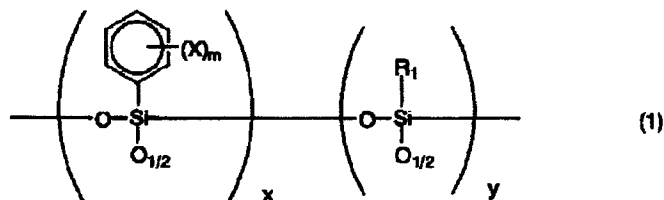
キレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含み、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【請求項13】 前記架橋剤は分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする請求項12に記載の高分子光導波路用感光性組成物の製造方法。

【請求項14】 高分子光導波路パターン形成方法であって、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つで

ある有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤と固体触媒とを含む高分子光導波路用感光性組成物を光導波路を形成すべき部分に塗布・乾燥することにより高分子光導波路用感光性組成物膜を得る工程と、前記工程で得られた高分子光導波路用感光性組成物膜に対してマスク越しに光照射する工程と、前記光照射する工程に続けて、前記高分子光導波路用感光性組成物膜をウエットエッチングすることにより、直接コアリッジパターンを形成する工程を含むことを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

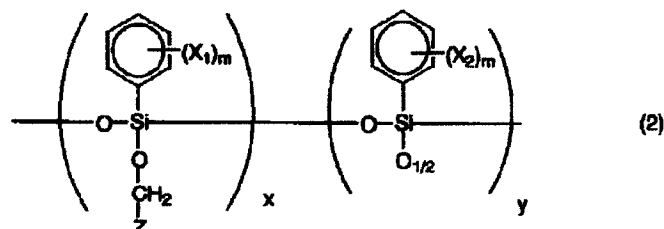
【化29】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1~5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R

₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化30】



(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1~5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

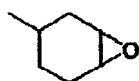
で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

【化32】

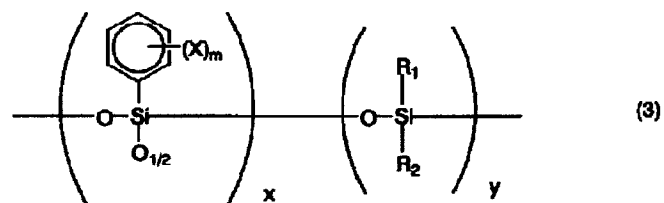
【化31】



(I)



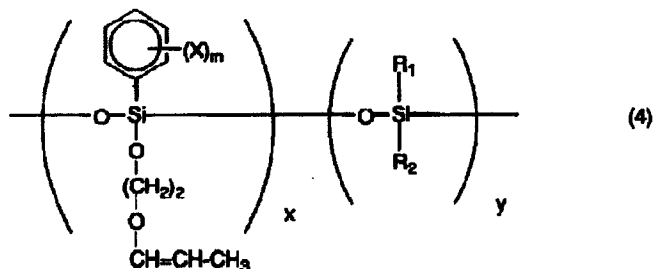
(II)



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1~5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR

₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

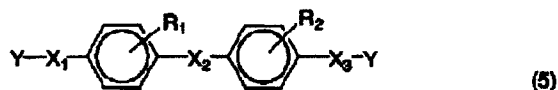
【化33】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂

は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

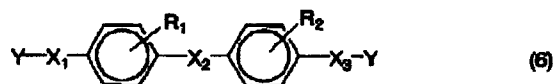
【化34】



(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アル

キレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【化35】



(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含み、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表わし、Yは重合活性基を表す)

【請求項15】 前記架橋剤は分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする請求項14に記載の高分子光導波路パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子光導波路用感光性組成物およびその製造方法ならびにそれを用いた高分子光導波路パターン形成方法に関するものである。本発明は、一般光学や微小光学分野で、かつ、光通信または光情報処理の分野で用いられる種々の光導波路、光集積回路、光配線板等に利用できる。

【0002】

【従来の技術】市場要求とナショナルイニシアチブに後押しされて、大容量光ファイバーネットワークの構築とFTTXの整備が加速されている。すなわち、アレイ光導波路格子(AWG)をキーデバイスとするWDM-MUX/DEMUXが実用レベルに達し、大容量で拡張性の高いネットワークが現実のものになってきた。今後

は、伝送路、MUX/DEMUXに続き、大規模ノード、ローカル網、各種LANシステムの光化に対する市場要求が予想される。

【0003】高分子材料は無機ガラスと同様に光学的に等方な低導波損失アモルファス媒体であり、受動光回路への応用が期待されている。さらに、高分子材料は、ガラスよりも一桁大きな熱光学(TO)定数等を利用してTOスイッチ等の導波路材料としても利用され始めている。具体的な導波路材料としては、アクリル高分子、アクリル樹脂、ポリイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネートなどを挙げることができる。光導波路材料に求められる特性は多岐に渡り、なかでも、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性は、特に重要な特性とされている。

【0004】透明性に関しては、高分子材料のほとんどは可視域で極めて透明である一方、通信波長域とされる近赤外領域では、炭素-水素(hidrocarbon 骨格など)あるいは酸素-水素(水酸基など)の振動吸収の倍音が透明性を減少させる要因となっている。したがって、基本骨格のフルオロカーボン化やシロキサン骨格の導入などが試みられている。

【0005】耐熱性に関しては、剛直な骨格のポリイミドや堅牢なシロキサン骨格、熱や光による架橋構造などが採用されている。

【0006】光学等方性に関しては、芳香環など光学異方性のある成分が配向しないことが望ましい。ただし、前項の耐熱性向上のための剛直または堅牢な骨格は分子

の配向を促進させるため、通常、耐熱性と光学等方性とは相反する傾向にある。

【0007】加工性は、光導波路の場合は、主にコア・クラッド構造の形成性を指す。高分子量の高分子材料を溶液からスピンコートする場合はインターミキシングが起こりやすく、導波路加工性に問題が多い。一方、低分子量のオリゴマーを成膜した後、それを光や熱で架橋するタイプは、架橋後の成膜したポリマーは溶媒に不溶化するので、インターミキシングを防ぐことができ、その結果、加工性に優れるものが多いという傾向がある。

【0008】高分子材料は、スピンコート法やディップ法等により容易に薄膜を形成することができ、大面積の光導波路を作製するのに適している。また、かかる方法によれば、成膜の際に高温での熱処理工程を含まないので、高温での熱処理が困難な半導体基板やプラスチック基板等の基板上に光導波路を作製できるという利点がある。更に、高分子材料の柔軟性や強靱性を活かしたフレキシブルな光導波路の作製も可能である。このような理由から、光通信の分野で用いられる光集積回路、光情報処理の分野で用いられる光配線板等の光導波路部品等を、高分子光学材料を用いて大量・安価に製造することが期待されている。

【0009】高分子光学材料は耐熱性又は耐湿性といった耐環境性の点で問題があるとされてきたが、近年、ベンゼン環などの芳香族基を含有させたり、あるいは無機高分子を用いることにより耐熱性を向上させた材料が、例えば、特開平3-43423号に開示されている。高分子材料は上述のように薄膜形成や熱処理工程などに特徴をもっており、耐熱性や耐湿性といった問題点も改善されつつある。

【0010】高分子光導波路の作成方法としては、高分子材料中にモノマーを含ませておき、光照射により一部分モノマーと反応させて照射部分と非照射部分との間に屈折率差を作るフォトリソグラフィあるいは選択光重合法（黒川ら、アプライドオプティクス第17巻第646頁、1978年）、リソグラフィやエッチングなど半導体加工に用いる方法を適用したもの（今村ら、エレクトロニクスレーサー、第27巻第1342頁、1991年）、簡易性が高く、量産性にも優れている感光性高分子あるいはレジストを用いた方法（トレウェスら、SPIE第1177巻第379頁、1989年）がある。また、エポキシオリゴマー等に光重合開始剤を添加し、光照射によりコア部を形成し、未硬化部を除去する導波路作製法が、特開平10-253845号に開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記で説明したように、光導波路用的高分子材料への要求項目は多く、中には、耐熱性と光学等方性のよう、分子構造上相反する要求もあり、全ての条件を同時に満たす材料は極めて少

ないという解決すべき課題がある。しかし、皆無ではなく、例えば、熱硬化シリコン樹脂のように、ラダー状シロキサン骨格による透明性と耐熱性の両立、ランダム熱架橋による光学等方性の確保、オリゴマーを成膜し熱架橋して溶媒不溶化することによるコア・クラッド構造形成の容易さを同時に満たす例もある。

【0012】このように、光導波路材料として傑出した特性を有するシリコン樹脂ではあるが、加工性においては、コアリッジを作製する際に、ガラスや半導体などの無機材料と同様に、ドライエッチングプロセスにより、複数の工程で長時間の加工を要するという、まだ不十分な部分を有している。したがって、光導波路用シリコン樹脂に関しては、一部の高分子系、すなわち、光硬化性樹脂で既に実現されているように、光架橋し未反応部分を溶媒で洗い流す簡便な方法で直接コアリッジを作製できることが望まれる。

【0013】通常、シリコンオリゴマーに光硬化性を付与する方法としては、光カチオン重合性を有するエポキシ基やビニルエーテル基、あるいはラジカル重合性のアクリル基を、シリコンオリゴマー自体に共有結合で組み込む方法が用いられる。しかしながら、これらの方法では、シロキサン結合よりも架橋による側鎖間の結合が支配的となり、耐熱性等に問題が生じるばかりでなく、エポキシの場合は水酸基が、ビニルエーテルやアクリルの場合は炭化水素の比率が増えることによる導波損失増大が避けられない。

【0014】本発明は、光導波路用高分子材料に関する、このような現状に鑑みてなされた光導波路用感光性組成物および高分子光導波路パターン形成方法の発明である。その目的は、上記課題を解決し、高分子材料に対して、新たに光感光性を付与し、簡易かつ高速な導波路形成を可能とし、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性の全てに優れる光導波路材料を提供することにある。

【0015】光導波路材料の耐熱性を向上させるためにベンゼン環などの芳香族基を含有させると、ベンゼン環などの芳香族基が配向して光学的異方性を発現するため複屈折が大きくなる。したがって、かかる材料を用いて作製された光導波路等は偏波依存性を有しており、入射光の強度が一定であったとしても偏波面の変動によりその出力特性が変動してしまう。特に、シングルモード系の光導波路として実際に用いる場合には問題となる。偏波依存性を解消するには偏光子等と組み合わせる必要があるが、光デバイスの構成がかなり複雑になるという欠点があり、実用上好ましくない。

【0016】本発明の高分子光導波路パターン形成方法は、このような現状に鑑みてなされたものである。その目的は、簡易なパターン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、加工性に優れた有機オリゴマーを用いることにより、簡易で量産性に優れ、かつ光部品との接続が容易に行われる高分子光導波路パターン

の形成方法を提供することにある。

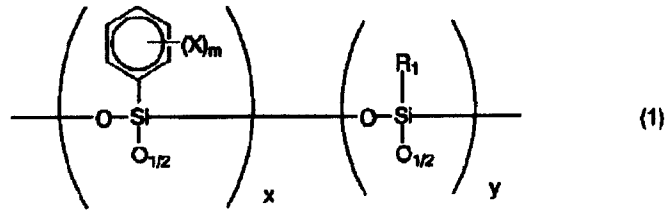
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性

組成物において、有機オリゴマーが一般式(1)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0018】

【化36】

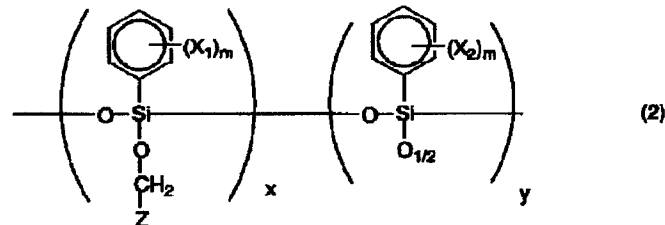


【0019】(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

本発明の第2の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(2)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0020】

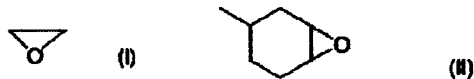
【化37】



【0021】(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

【0022】

【化38】

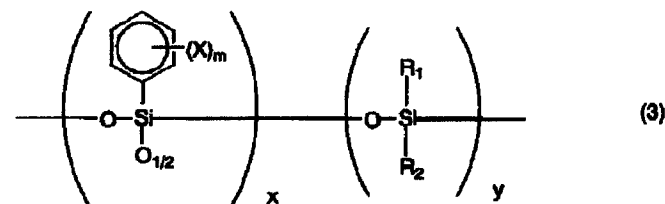


【0023】で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

本発明の第3の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(3)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0024】

【化39】

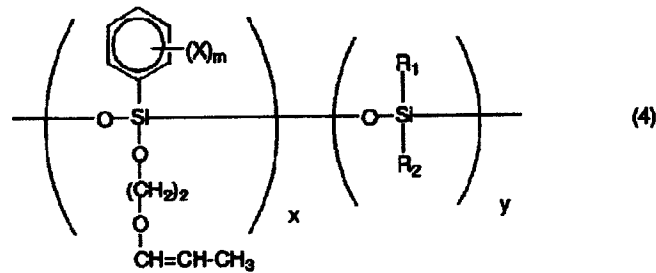


【0025】(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

本発明の第4の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(4)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0026】

【化40】

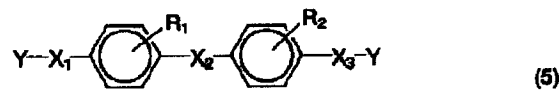


【0027】(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

本発明の第5の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(5)で表わされるオリゴマーであることを特徴とする。

【0028】

【化41】



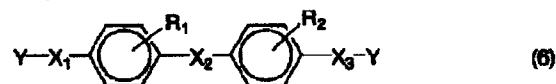
【0029】(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む連結基を表し、Yは重合活性基を表す)

す)

本発明の第6の態様は、有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(6)で表わされるオリゴマーであることを特徴とする。

【0030】

【化42】



【0031】(式中、R₁およびR₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはトリフルオロメチル基を表し、X₁、X₂およびX₃はそれぞれ同一でも異なってもよく、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシアルキレン基および芳香環からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、かつ少なくとも一個のOH基を含む連結基を表し、Yは重合活性基を表す)

本発明の第7の態様は、前記光導波路用感光性組成物が光カチオン重合性であって、前記架橋剤がその分子中に少なくとも、エポキシ構造およびあるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする。

【0032】本発明の第8の態様は、基板上に有機オリゴマーおよび光重合開始剤を含む感光性物質を層状に形成し、該層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはパターン形状部分にのみ直接UV光を照射してパターン形状の潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分のリッジパターンを形成する高分子光導波路パターン形成方法であって、前記有機オリゴマーが、前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする。

【0033】本発明の第9の態様は、前記高分子光導波路パターン形成方法において前記感光性物質が、さらに架橋剤を含むことを特徴とする。

【0034】本発明の第10の態様は、基板上にクラッド部分形成用樹脂層およびコア部分形成用の感光性物質の層をこの順に形成し、該コア部分形成用の感光性物質の層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはコア部分となるべきパターン部分にのみ直接UV光を照射してコア部分パターンの潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分を形成し、次いで該コア部分を埋め込むように前記クラッド部分形成用樹脂層と同一の樹脂からなる層を形成する、高分子光導波路パターン形成方法であって、前記感光性物質が、それぞれ有機オリゴマーおよび光重合開始剤を含み、かつ、前記有機オリゴマーが、前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする。

【0035】本発明の第11の態様は、前記高分子光導波路パターン形成方法において前記感光性物質が、さらに架橋剤を含むことを特徴とする。

【0036】本発明の第12の態様は、前記一般式

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤を含む高分子光導波路用感光性組成物の製造方法であって、有機オリゴマーと架橋剤とを固体触媒の存在下に加熱する工程、固体触媒を分別し溶液を濃縮しさらに重合開始剤を加える工程を含むことを特徴とする。

【0037】本発明の第13の態様は、前記高分子光導波路用感光性組成物の製造方法において、前記架橋剤は分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする。

【0038】本発明の第14の態様は、高分子光導波路パターン形成方法において、前記一般式(1)、

(2)、(3)、(4)、(5)および(6)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤と固体触媒とを含む高分子光導波路用感光性組成物を光導波路を形成すべき部分に塗布・乾燥することにより高分子光導波路用感光性組成物膜を得る工程と、前記工程で得られた高分子光導波路用感光性組成物膜に対してマスク越しに光照射する工程と、前記光照射する工程に続けて、前記高分子光導波路用感光性組成物膜をウェットエッチングすることにより、直接コアリッジパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【0039】本発明の第15の態様は、前記高分子光導波路パターン形成方法において、前記架橋剤は分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有することを特徴とする。

【0040】本発明者らは、これらの有機オリゴマー材料が、簡易なパターン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、光部品との接続が容易な高分子光導波路パターンを形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0041】すなわち、本発明は、光照射により膜を硬化し適当な溶媒で現像する事により急峻で滑らかな壁面を持つ導波路リッジパターンを形成することができる。また従来の高分子材料では厚膜での導波路加工が非常に難しかったが、本発明によれば厚膜でも容易に導波路を加工することができる。さらに本発明によれば、液状オリゴマーの光硬化体の複屈折が 1×10^{-3} 以下にまで低減され、偏波依存性を許容値以下に低減することが可能となる。また、高分子光学材料の分子量を調整することにより、薄膜の形成工程に対応した適当な粘性を得ることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明は、上記の課題を解決するために、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂本来の透明性、耐熱性、光学等方性を損なうことなく、直接コアリッジ作製が可能なそのような樹脂に光硬化性を付与するものである。

【0043】本発明においては、基板上にまたはクラッド層上に感光性物質を層状に形成する。この感光性物質は、有機オリゴマーおよび光開始重合剤を含むが、さらに架橋剤を含むことができる。

【0044】本発明に用いられる有機オリゴマーは、エポキシ系オリゴマー、シリコン系オリゴマーまたはアクリル系オリゴマーである。具体的には、上記式(1)～(6)のいずれかで表される化合物であり、これらは混合されていてもよい。

【0045】本発明に用いられる感光性物質が有機オリゴマーであることの利点は、

1) 硬化前的高分子材料の状態を非常に均一にすることができるので、紫外領域または可視域の光透過特性に優れ、硬化して形成された膜が厚くても十分な解像度を有すること、

2) 硬化前的高分子材料の状態がオリゴマーであるため、基板等に凹凸部分があっても平坦化が可能であり、また、くまなく浸透するので様々な形状に対応した膜形成が可能であること、

3) オリゴマーがランダムに連結され硬化するため、硬化後の材料は複屈折性が小さくなること、にある。

【0046】本発明に用いられるエポキシ系オリゴマー材料の高分子化は、エポキシ系オリゴマー中に含まれるエポキシ基あるいはアルコキシ基と、水酸基との間がUV光照射により結合し、架橋することによって行われる。架橋反応を効率よく十分に起こさせるためには光重合開始剤を添加することが望ましい。感光性物質が架橋剤を含む場合には、架橋剤およびエポキシ系オリゴマー材料中のエポキシ基あるいはアルコキシ基と、水酸基との間がUV光照射により結合し、架橋することによって高分子化してもよい。

【0047】シリコンオリゴマーは、本来、光カチオン重合開始剤、いわゆる、酸発生剤が存在するだけで、架橋が進行する性質を備えている。したがって、シリコンオリゴマーと光カチオン重合開始剤のみの組み合わせでも、特定の条件のもとでは、光架橋を進行させることが原理的には可能である。

【0048】しかしながら、本発明者らが、鋭意検討したところ、シリコンオリゴマーと光カチオン重合開始剤のみの組み合わせでは、実際に十分な架橋が得られることは極めて稀であった。また、オリゴマーの分子量が高いほど、架橋が進む傾向は得られたが、再現性に乏しく、また、効果が不十分であった。さらに、置換基の配合が芳香族系に富む場合は、材料の分子量を上げること自体が困難であるという事情も重なり、汎用的な手法とはならなかった。

【0049】次に、本発明者らは、シリコンオリゴマーに光カチオン重合開始剤を含有させて基板上に膜化した後、これを加熱処理して分子量を上げ、その後、光照射して硬化させるという方法を試みた。シリコンオリ

ゴマーの種類や加熱条件によっては、稀に十分な架橋が得られる場合もあったが、大半は架橋が不十分である上、前述と同様に再現性の面で不安が残るものであった。

【0050】ここに至って、本発明者らは、シリコンオリゴマーと光カチオン重合開始剤の他に第3の成分として、特に重合開始補助剤としての働きが顕著な架橋剤を添加して、所望の光硬化性を実現できることを見出した。感光性組成物に架橋剤（シランカップリング剤）を添加することは、例えば、感光性組成物が硬化した際の接着性を高める目的で採用されることがある。これは、光硬化した組成物の中に架橋剤が含まれることにより、硬化物と硬化物に接する物質との間のシロキサンを生じさせて、両者の間に密着を実現させるものであり、本発明における重合開始補助剤としての役割とは本質的に異なる。本発明においては、光導波路用感光性組成物の主成分がシリコンオリゴマーであることに着目し、酸発生剤存在下での光照射により該シリコンオリゴマーに選択的に反応し、光重合の初期段階での分子量増大を効果的に進行させる目的で添加するものである。さらに、本発明における重合開始補助剤の添加は、該組成物

全体の可塑性を高め、光照射下における重合反応の進行を起しやすくする効果がある。

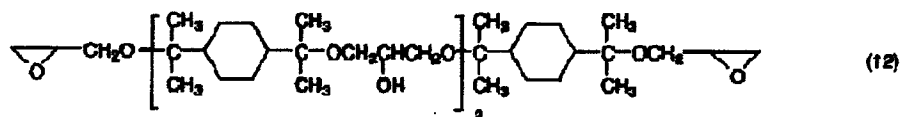
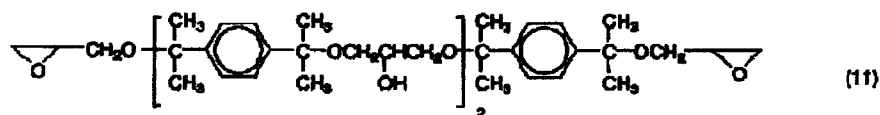
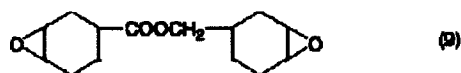
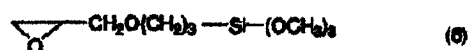
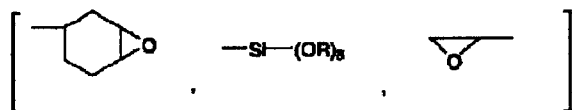
【0051】この方法は、前述した分子量調整法やアリベーク法にくらべ、シリコンオリゴマーの構造に左右されることなく、十分な架橋が得られ、再現性も高く、シリコンオリゴマーの光架橋に広く応用できることを見出した。重合開始補助剤として特に顕著な働きを示す架橋剤としては、一般式（7）で表わされる化合物群を挙げることができる。さらに詳しくは、構造式（8）で表わされるアーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1，6-ビス（トリエトキシシリル）エタンヘキサン、構造式（9）、（10）、（11）、（12）で表わされる2官能性エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0052】 $A-R-A'$ (7)

上式で、AおよびA'は、独立して、下記の3種の構造のいずれかにより選択される。

【0053】

【化43】



【0054】この他にも、シリコンオリゴマーに対する重合開始補助剤として効果のある架橋剤としては、光カチオン重合開始剤からのプロトン供給により開環あるいは脱水縮合するもので、前記以外の2官能性以上の脂環エポキシ、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、ジフェニルシランジオールなどのエポキシ化合物、シランカップリング剤、シラノール化合物、アルコキシ化合物などが代表的なものである。その他シランカップリング剤の例としては、アミノプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス[β-(アミノエチル)]-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラ

ン塩酸塩、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アニノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアヌルプロピルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0055】本発明において、シリコン系オリゴマー材料の高分子化には、架橋剤とシリコン系オリゴマーとの反応による高分子化も含まれる。ここで用いられる

架橋剤としては、アジドピレンなどのアジド化合物、4, 4'-ジアジドベンザルアセトン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンなどのビスアジド化合物、ジアゾ化合物等が代表的なものとして挙げられる。

【0056】アクリル系オリゴマー材料の高分子化は、架橋剤とアクリル系オリゴマーとの反応により行われる。ここで用いられる架橋剤としてはジフェニルトリケトンベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ジアセチル等のカルボニル化合物や過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、アジドピレンなどのアジド化合物、4, 4'-ジアジドベンザルアセトン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンなどのビスアジド化合物、ジアゾ化合物等が代表的なものとして挙げられる。

【0057】本発明に用いられる光重合開始剤としては、通常光重合開始剤として用いられているものであれば特に制限はなく、スルホニウム塩、オスミウム塩、アンチモニウム塩等の光カチオン重合開始剤が代表的なものとしてあげられる。具体的には、N-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-(3-メチル-2-ブテニル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クロロベンゼンジオニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(エチルアセトアセト)アルミニウムが好ましい。

【0058】架橋剤の添加量は、通常たかだか1~2%、最大数%であり、本発明の光導波路用感光性組成物を用いて製造される光導波路は、架橋剤由来の近赤外吸収効果を実質上免れることができ、シリコン樹脂本来の通信波長帯での低導波損失性を、そのまま保持している。

【0059】通常は、シリコンオリゴマに光硬化性を付与する方法として光重合性を有するエポキシ基やビニルエーテル基あるいはアクリル基を、シリコンオリゴマ自体に共有結合で組み込む方法が用いられる。しかし、この場合に使用される架橋剤の量は、本発明の50倍程度以上に換算され、強固なシロキサン結合よりも架橋側鎖間の結合が支配的となつて耐熱性等に問題が生じるばかりでなく、エポキシの場合は水酸基が、ビニルエーテルやアクリルの場合は炭化水素の分率が増えることによる導波損失増大を避けることができない。すなわち、シリコン樹脂本来の耐熱性や通信波長帯での低導波損失性を損なうことなく、光によって直接コアリッジパターンを形成することは、本発明の光導波路用感光性組成物を用いて初めて可能となる。

【0060】本発明に従って、有機オリゴマー材料を用

いて光導波路を作製する方法を図1(a)から(d)を用いて説明する。図1(a)から(d)は本発明により光導波路を形成する工程を示す概略断面図である。

【0061】本発明においては、有機オリゴマーを基板あるいはクラッド上に塗布し、位置合わせしてマスクを通してあるいは直接UV光照射し、照射していない部分を溶媒で溶解除去することにより導波路リッジパターンを形成する。

【0062】具体的には、図1(a)に示すように、基板1上に下部クラッド部分形成用樹脂の層2を形成し、その上にコア部分形成用の感光性物質の層3を形成する。次いで、図1(b)に示すように、コア部分形状のパターンを有するマスク4を感光性物質の層3の上に被せ、マスク4を通してUV光5を照射する。これにより、感光性物質の層3はコア部分6のみ硬化する。その後、感光性物質の層3のうち、UV光の未照射部分を溶媒で溶解除去すると、図1(c)に示すようなコア部分6のリッジパターンが形成される。このコア部分6が埋め込まれるように、クラッド部分形成用樹脂の層2と同一の感光性樹脂を塗布して、図1(d)に示すようなクラッド部分7を形成する。こうして作製された光導波路は、耐溶剤性に優れ、また用いた材料の複屈折が小さいために偏波依存性が小さく、かつ低導波損失で、耐熱性、耐湿性に優れている。

【0063】

【実施例】本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではなく、本発明の思想およびその範囲内において種々の変形例や他の実施形態例が可能であることは当業者ならば容易に理解できよう。

【0064】実施例1

フェニルトリクロロシラン(211.5g)とメチルトリクロロシラン(36.3g)を脱水処理したテトラヒドロフラン1リットルに溶解し、ここに3当量の水(67.5g)を液温が上昇しないようにゆっくりと滴下した。続いて、反応液を攪拌しながら、ここに315gの炭酸水素ナトリウムを加えた。炭酸ガスの発生が終了した後、更に1時間攪拌を続けた。次いで反応液を通過し、ロータリーエバポレータで溶液のテトラヒドロフランを留去したところ、無色透明で粘質な液体を得た。更に、この液体を真空乾燥することによりオリゴマーAを得た。得られたオリゴマーAの分子量をGPCで測定したところ、 $M_w=3300$ 、 $M_n=1500$ であった。

【0065】次いで、50gのオリゴマーA、25gのUV樹脂、光重合開始剤として2重量%のN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートおよび溶媒として25gのメチルイソブチルケトンからなる感光性物質Aを調製した。

【0066】感光性物質Aをコア、紫外線硬化型樹脂(UV樹脂)をクラッドとして用いる光導波路を図1

(a) ~ (d) に示すようにして作製した。まず、シリコン基板上にUV樹脂をスピンコート法により塗布して層を形成した。この際、膜厚が $15\mu\text{m}$ となるようにスピンコータの回転数を調整した。形成した層に $7000\text{mJ}/\text{cm}^2$ のUV光を照射し、その後 90°C で30分間加熱して下部クラッド層2を形成した。次いで、この上に感光性物質Aをスピンコート法により塗布し、コア部分形成層を形成した。ただし、スピンコータの回転数は、膜厚が $8\mu\text{m}$ となるように調整した。この際、下部クラッド層とコア部分形成層との間でインターミキシングは全く見られなかった。形成されたコア部分形成層を 120°C で10分間加熱し、溶媒を除去した。コア幅が $8\mu\text{m}$ となるようなコア部分パターンを有するマスク4をコア部分形成層の上におき、マスクを通して $7000\text{mJ}/\text{cm}^2$ のUV光を照射した。その後、 120°C で2分間加熱することによりコア部分6をパターンニングした。次いで、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを1:1で混合した混合溶媒を用いて現像し、UV光未照射部分を除去した。これを、 120°C で30分間加熱し、コアリッジを形成した。この上に、下部クラッドを形成したのと同じUV樹脂を塗布し、下部クラッドを形成した場合と同様に光硬化して、コア部分6がクラッド部分7内に埋め込まれた構造の、図1に示すような埋め込み型チャネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さはコアの上面から $8\mu\text{m}$ となるようにした。

【0067】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ で $1.0\text{dB}/\text{cm}$ 、波長 $0.633\mu\text{m}$ で $1.2\text{dB}/\text{cm}$ 以下であった。また、この光導波路の導波損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0068】実施例2

実施例1において製造したオリゴマーAが50g、架橋剤である(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランが1g、光重合開始剤としてN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートが2重量%および溶媒としてメチルイソブチルケトンが2

5gからなる感光性物質Bを調製した。

【0069】実施例1においてコア部分形成用の感光性物質として感光性物質Aの代わりに上記感光性物質Bを用いた以外は実施例1と同様にして、図1(d)に示すようなコア/クラッド構造からなる埋め込み型チャネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さはコアの上面から $8\mu\text{m}$ となるようにした。また、下部クラッド層とコア部分形成層との間でインターミキシングは全く見られなかった。

【0070】実施例1と同様に、得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ で $0.5\text{dB}/\text{cm}$ 、波長 $1.55\mu\text{m}$ で $0.8\text{dB}/\text{cm}$ 以下であった。また、この光導波路の損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0071】実施例3

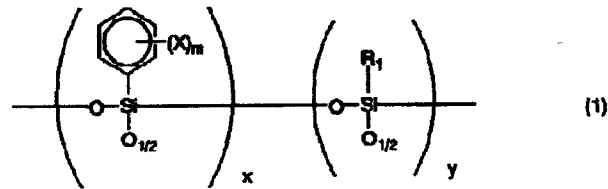
実施例1におけるオリゴマーAの製造において、フェニルトリクロロシランの代わりに重水素化フェニルトリクロロシランを用いた以外は実施例1と同様にしてオリゴマーBを製造し、さらに実施例2においてオリゴマーAの代わりにオリゴマーBを用いた以外は実施例2と同様にして感光性物質Cを作製した。次いで実施例2と同一の工程によりコア径 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ の埋め込み型チャネル光導波路を作製した。

【0072】得られた光導波路を実施例2と同様にダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定した。その結果は、波長 $1.3\mu\text{m}$ で $0.1\text{dB}/\text{cm}$ 、波長 $1.55\mu\text{m}$ で $0.5\text{dB}/\text{cm}$ 以下であった。また、この光導波路の損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0073】<実施例4-11>実施例3と全く同様の要領で、コアのシリコンオリゴマーの側鎖の組成比、架橋剤、開始剤の異なる8種類の光導波路を作製した。それぞれの光導波路の導波損失を測定し、実施例1~3の結果と比較して表1に示した。

【0074】

【表1】



各光導波路の損失比較

実施例	コに使用したシリコンポリマー(1)の構造	架橋剤	開始剤	波長損失 (dB/cm)
1	X=H, R ₁ =CH ₃ , x=0.5, y=0.5	なし	N-ベンジル-4-ベンゾイル-L-リジニウム ヘキサフルオロアンチネート(13)	1.0(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
2	X=H, R ₁ =CH ₃ , x=0.95, y=0.05	(8)	(13)	0.5(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
3	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.95, y=0.05	(8)	(13)	0.1(at 1.31 μm) 0.5(at 1.55 μm)
4	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.5, y=0.5	(8)	(13)	0.2(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
5	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.3, y=0.7	(8)	(13)	0.3(at 1.31 μm) 1.2(at 1.55 μm)
6	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.95, y=0.05	(9)	N-(2-メチル-2-ブチニル)- 2-シアノ-L-リジニウム ヘキサフルオロアンチネート(14)	0.1(at 1.31 μm) 0.5(at 1.55 μm)
7	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.5, y=0.5	(9)	(14)	0.2(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
8	X=D, R ₁ =CH ₃ , x=0.3, y=0.7	(9)	(14)	0.3(at 1.31 μm) 1.2(at 1.55 μm)
9	X=H, R ₁ =CH ₃ , x=0.95, y=0.05	(10)	p-クロロベンゼン ジリジニウム ヘキサフルオロアンチネート	0.3(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
10	X=Cl, R ₁ =C ₂ H ₅ , x=0.95, y=0.05	(11)	ジフェニルエーテル ヘキサフルオロアンチネート	0.3(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
11	X=OCH ₃ , R ₁ =C ₂ H ₅ , x=0.95, y=0.05	(12)	トリス(エチルアセトアセト) リジニウム	0.5(at 1.31 μm) 1.5(at 1.55 μm)

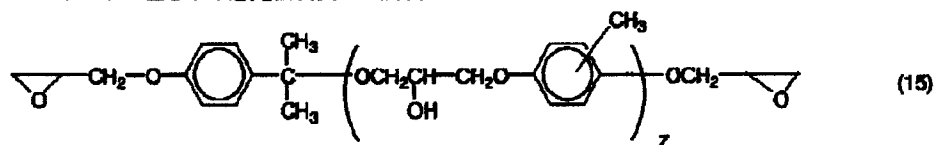
【0075】実施例12

下記構造式(15) (但し、z=0~2)を有する液状のエポキシオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%のスルホニウム塩とから感光性物質Dを調製し

た。

【0076】

【化44】



【0077】厚さ100 μmのエポキシ樹脂を基板上に形成した。ただし、このエポキシ樹脂の屈折率は波長

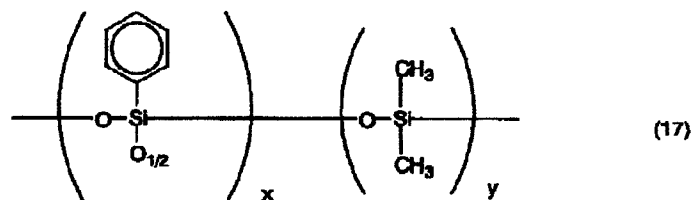
1.55 μmで1.52であった。次にスピコート法により感光性物質Dをエポキシ樹脂層上に塗布して感光

性物質の層を形成した。その後、コア部分形状の導波路パターンを有するマスク越しにUV光を照射した。ただし、UV光の照射量は $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。次いで、イソプロパノール溶液で現像したところ感光性物質の層のうちUV光未照射部が溶解し、液状エポキシオリゴマーが硬化したUV光照射部のみが残ってコア部分形状のリッジパターンが形成された。硬化後のコア部分の屈折率は波長 $1.55\mu\text{m}$ で 1.525 であった。その後、このリッジパターンに光硬化時の屈折率が波長 $1.55\mu\text{m}$ で 1.52 になるように調整されたエポキシ樹脂を塗布して硬化し、コアがクラッドに埋め込まれた図1に示すような光導波路を作製した。すなわち、屈折率 1.52 のエポキシ樹脂からなるクラッドと、屈折率 1.525 のUV硬化エポキシ樹脂からなるコアを有するシングルモードチャンネル導波路(コア径 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ 、 $\Delta n=0.3\%$)を作製することができた。

【0078】得られた光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長 $1.3\mu\text{m}$ で 1.5 dB 以下、波長 $1.55\mu\text{m}$ で 3.0 dB 以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長 $1.3\mu\text{m}$ でも波長 $1.55\mu\text{m}$ でも 0.1 dB 以下であった。更に、この得られた光導波路の損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0079】実施例13

実施例12において、感光性物質Dの代わりに、下記構造式(16)で表される液状シリコンエポキシオリゴマー(望ましくは、分子量 $1000\sim 10000$) 10 重量%と光重合開始剤として 2 重量%のN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモ



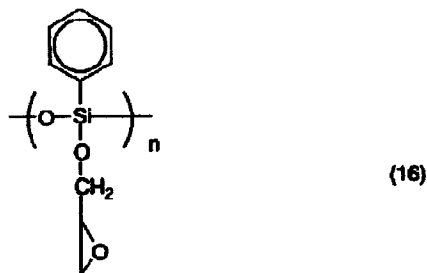
【0084】得られた光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、 $1.3\mu\text{m}$ で 1.5 dB 以下、波長 $1.55\mu\text{m}$ で 3.0 dB 以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長 $1.3\mu\text{m}$ でも波長 $1.55\mu\text{m}$ でも 0.1 dB 以下であった。更に、この光導波路の導波損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0085】次に、実施例1において、感光性物質Aの代わりに上述の感光性物質Fを用いた以外は同様にして、マルチモード用光導波路(深さ $40\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ 、 $\Delta n=1\%$)を作製した。この光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長 $0.85\mu\text{m}$ で 1.0 dB 以下、

ネットとから調整した感光性物質Eを用いた以外は同様にして、シングルモード用のチャンネル導波路(コア径 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ 、 $\Delta n=0.3\%$)を作製した。

【0080】

【化45】



【0081】得られた光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、 $1.3\mu\text{m}$ で 1.0 dB 以下、波長 $1.55\mu\text{m}$ で 1.5 dB 以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長 $1.3\mu\text{m}$ でも波長 $1.55\mu\text{m}$ でも 0.1 dB 以下であった。更に、この光導波路の損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0082】実施例14

実施例12において、感光性物質Dの代わりに、下記構造式(17)で表される液状シリコンオリゴマー 10 重量%と光重合開始剤として 2 重量%のN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネットとから調整した感光性物質Fを用いた以外は同様にして、シングルモード用のチャンネル導波路(コア径 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ 、 $\Delta n=0.3\%$)を作製した。

【0083】

【化46】

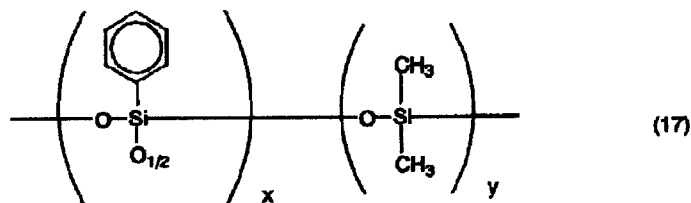
$1.3\mu\text{m}$ で 0.5 dB 以下、波長 $1.55\mu\text{m}$ で 1.0 dB 以下であった。また、導波損失の偏波依存性は 0.1 dB 以下であった。更に、この光導波路の導波損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0086】実施例15-23

実施例14と全く同様の要領で、コアのシリコンオリゴマーの側鎖の組成比、架橋剤、開始剤の異なる9種類の光導波路を作製した。それぞれの光導波路の導波損失を測定し、表2に示した。

【0087】

【表2】



各光導波路の損失比較

実施例	コアに使った シリコンオリゴマー (17) の構造	架橋剤	開始剤	導波損失 (dB/cm)
15	$x=0.95, y=0.05$	(8)	N-(ベンジル-4- ベンゾイルヒドロキシニル) ヘキサフルオロアンチモネート(13)	0.2(at 1.31 μ m) 0.6(at 1.55 μ m)
16	$x=0.5, y=0.5$	(8)	(13)	0.3(at 1.31 μ m) 1.2(at 1.55 μ m)
17	$x=0.3, y=0.7$	(8)	(13)	0.4(at 1.31 μ m) 1.5(at 1.55 μ m)
18	$x=0.95, y=0.05$	(9)	N-(3-メチル-2-ブテニル)- 2-シアノヒドロキシニル ヘキサフルオロアンチモネート(14)	0.2(at 1.31 μ m) 0.6(at 1.55 μ m)
19	$x=0.5, y=0.5$	(9)	(14)	0.3(at 1.31 μ m) 1.2(at 1.55 μ m)
20	$x=0.3, y=0.7$	(9)	(14)	0.4(at 1.31 μ m) 1.5(at 1.55 μ m)
21	$x=0.5, y=0.5$	(10)	p-クロロベンゼン ジシアニル ヘキサフルオロアンチモネート	0.3(at 1.31 μ m) 1.2(at 1.55 μ m)
22	$x=0.5, y=0.5$	(11)	ジフェニルエーテルニル ヘキサフルオロアンチモネート	0.3(at 1.31 μ m) 1.2(at 1.55 μ m)
23	$x=0.5, y=0.5$	(12)	トリス(エチルセトアセト) アミンニル	0.5(at 1.31 μ m) 1.2(at 1.55 μ m)

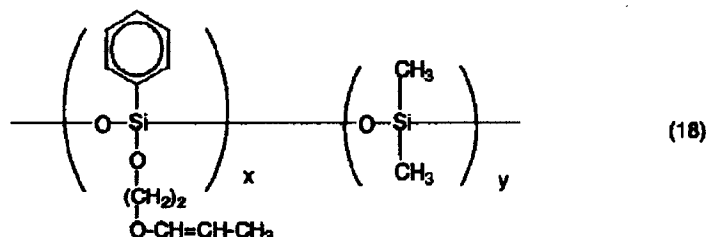
【0088】実施例24

実施例12において、感光性物質Dの代わりに、下記構造式(18)で表される液状シリコンビニルエーテルオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%の2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンとから調整した感光性物質Gを用いた以

外は同様にして、シングルモード用のチャンネル導波路(コア径8 μ m \times 8 μ m、 $\Delta n=0.3\%$)を作製した。

【0089】

【化47】

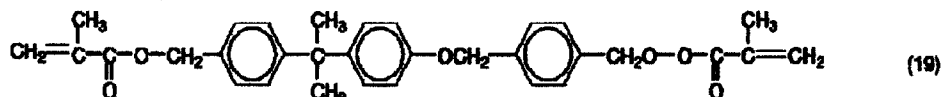


(18)

【0090】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、1.3μmで1.5dB以下、波長1.55μmで3.0dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は0.1dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は75℃、90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0091】実施例25

実施例12において、感光性物質Dの代わりに下記構造



(19)

【0093】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長1.3μmで0.5dB以下、波長1.55μmで5.0dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長1.3μmでも波長1.55μmでも0.1dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は75℃/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0094】実施例26

フェニルトリエトキシシラン240g、メチルトリエトキシシラン20g、水10g、イソプロピルアルコール100g、塩酸0.1gを混合し、4時間加熱攪拌したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒類を除くことにより、無色透明のオリゴマーC112gを得た。このうち50gと、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン1g、水7g、イソプロピルアルコール20g、イオン交換樹脂（アルドリッチ社製アンバーライトIRA900）2gを反応容器に入れ、80℃で12時間加熱攪拌したのち、ろ過によりイオン交換樹脂を除去し、さらにロータリーエバポレーターを用いて減圧下でイソプロピルアルコールを除くことにより無色透明の油状物D44gを得た。

【0095】次に、フェニルトリエトキシシラン253g、メチルトリエトキシシラン6gとした以外は上記と同じ手順で、無色透明のオリゴマーE110gが得られ、これをもとに、無色透明の油状物F40gが得られた。

【0096】これらの油状物DとFを用いて、従来のフォトリソグラフィ技術により以下の手順で光導波路を

式(19)を有する液状のアクリルオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%のジフェニルトリケトンベンゾインとからを調整した感光性物質Hを用いた以外は実施例12と同様にしてシングルモード用光導波路（コア径8μm×8μm、Δn=0.3%）を作製した。

【0092】

【化48】

製造した。まず、油状物Dに光カチオン開始剤を混合して光導波路用感光性組成物Gとし、これをスピンコート法によりシリコンウエハー上に塗布した。この際、フィルム厚が約15μmとなるようにスピンコーターの回転数を調整した。形成した膜にUV光を10分照射して光硬化させ、150℃で十分に硬化させて下部クラッド層とした。次いで、油状物Fに光カチオン開始剤を混合して光導波路用感光性組成物Hとし、上記の下部クラッド層上に塗布し、8μm幅の直線状マスクを通してUV光を10分照射したのち、未硬化部分を溶媒で洗い流し、さらに150℃で十分に硬化させて、幅8μm、高さ8μmの矩形のコアを形成した。この上に下部クラッド形成と同様の手順で上部クラッドを形成し、埋め込み型の光導波路とした。1.55μm帯で伝搬損失を測定したところ0.5dB/cm以下であることが確認できた。

【0097】実施例27-30

オリゴマーEのかわりに表3に示すオリゴマーを用い、各々イオン交換樹脂で実施例26と同様な処理をし、光重合開始剤を添加した感光性物質を調製した。さらに、実施例1においてコア部分形成用の感光性物質として感光性物質Aの代わりに上記の処理を施した感光性物質を用いた以外は実施例1と同様にして、図1(d)に示すようなコア/クラッド構造からなる埋め込み型チャネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さは、8μmとなるようにした。下部クラッド層とコア部分形成層との間でインターミキシングはみられなかった。表3に導波損失の測定結果を示す。

【0098】

【表3】

各光導波路の損失比較

実施例	コアに使ったシリコンオリゴマーの構造	開始剤	導波損失 (dB/cm)
27	(15)	N-ベンジル-4- ベンゾイルリジン ヘキサメチレンアミン(13)	1.5(at 1.31 μ m) 3.0(at 1.55 μ m)
28	(16)	(13)	1.0(at 1.31 μ m) 1.5(at 1.55 μ m)
29	(17)	(13)	1.5(at 1.31 μ m) 3.0(at 1.55 μ m)
30	(19)	(13)	0.5(at 1.31 μ m) 5.0(at 1.55 μ m)

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に基づく光感光性が付与された光導波路材料によれば、簡易かつ高速な導波路形成が可能であり、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性の全てに優れる。

【0100】また、簡易なパターン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、加工性に優れた有機オリゴマーを用いることにより、簡易で量産性に優れ、かつ光部品との接続が容易に行うことが可能な高分子光導波路パターンを形成することができる。

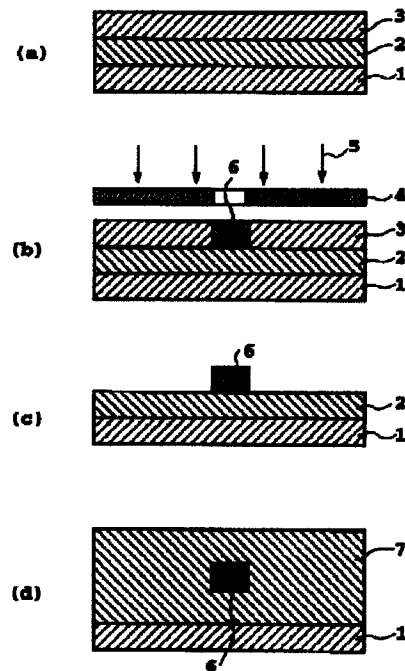
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により高分子光導波路を作製する工程を示すものであって、(a)～(d)は、各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部クラッド部分形成用樹脂の層
- 3 コア部分形成用の感光性物質の層
- 4 導波路リッジパターンを有するマスク
- 5 UV光
- 6 光硬化したリッジパターン（コア部分）
- 7 クラッド部分

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 郷丸 暁

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 栗原 隆

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 國井 晃次

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 林田 尚一

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 丸野 遼

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内